

Vol.10 2014

---

# ANNUAL REPORT

---

Department of Material Science  
Graduate School of Science  
Josai University

城西大学大学院理学研究科  
物質科学専攻

# Annual Report

Department of Material Science  
Graduate School of Science  
Josai University

Vol. 10

*March 2014*

城西大学大学院理学研究科  
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced  
with permission from the copyright owners.**

## 目次

### 研究紹介

#### 情報科学部門

情報科学研究室	1
---------	---

#### 分子物性光学部門

分子分光学研究室	2
----------	---

反応動力学研究室	3
----------	---

#### 物質機能部門

分子集合体科学研究室	4
------------	---

物質機能科学研究室	5
-----------	---

#### 分子設計部門

物理有機化学研究室	8
-----------	---

合成有機化学研究室	10
-----------	----

天然物有機化学研究室	12
------------	----

修士論文発表会	13
---------	----

修士課程中間発表会	14
-----------	----

サイエンス・ビジネス・セミナー	15
-----------------	----

海外研究渡航報告	16
----------	----

### 2013 年 業績リスト

研究論文	20
------	----

総説・著書	23
-------	----

学会発表	23
------	----

論文抄録	29
------	----

論文別刷	36
------	----

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や高次元アルゴリズムに基づく分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

最近の研究例を以下に紹介する。

Pt<sub>n</sub> (n = 1-4) クラスターを用い、RHF/LANL2DZ レベルで水素分子 H<sub>2</sub> の 1 重項状態で解離反応の反応経路を求めることを試みた。Pt<sub>1</sub>-Pt<sub>3</sub> クラスターに対しては、水素原子の解離・吸着を表すようなポテンシャル面は得られなかった。一方、Pt<sub>4</sub> クラスターにおいては、水素原子の解離・吸着を示すポテンシャル面が得られ、水素分子の解離・吸着の反応過程を再現するには Pt<sub>4</sub> 以上のクラスターが必要なことがわかった<sup>1)</sup>。

ルチジン誘導体は近年問題となっているホルムアルデヒドの検出物質である。本研究室ではルチジン誘導体の基底状態ならびに励起状態の解明を行ってきたが<sup>1)</sup>、より詳細に出発物質である β-ジケトンの置換基効果を解明するためには、反応機構の解明が必要であり、非経験的分子軌道計算により反応経路の解明を試みた<sup>2)</sup>。さらに溶媒の影響を考慮するために、水 1 分子を触媒として付加した場合の反応経路計算を試みて、水脱離反応の活性化エネルギーがかなり低下することを見いだした。

6-31G 基底を用いた *ab initio* 分子軌道法により DNA モデルのフェルミレベル近傍の局所状態密度計算ならびにエネルギーバンドの計算を行った。さらに得られた結果を周期境界条件並びに回転対称性を利用した結晶軌道法によるエネルギーバンド計算の結果と比較した。DNA の伝導性に関してはグアニンが他の塩基よりも重要な役割を果たしていることがわかった<sup>3)</sup>。

- 1) 「Pt クラスター上での水素分子解離」, 寺前 裕之, 伊藤 裕哉, 長嶋 雲兵, *J. Comp. Chem. Japan*, **12**, 133-137 (2013)
- 2) "Theoretical study on the reaction mechanism of formation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine", Hiroyuki Teramae and Yasuko Y. Maruo, *Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 393-396 (2013)
- 3) "Electronic states of mixed base pairs systems of dna and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry", Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu and Yuriko Aoki, *Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 489-496 (2013)

我々は二原子分子の分子構造をどこまでも精密に決定してゆくという観点の下、non-Born-Oppenheimer の取扱いを実験、理論の両面から検討して精密な構造決定を行っている。

昨年度、我々の non-Born-Oppenheimer の取扱いの理論を comprehensive review として刊行した。<sup>1)</sup>当該 review は 2 ケの原子核と  $n$  ケの電子の運動エネルギー+ それら粒子間の位置エネルギーから出発し、Watson らの original effective Hamiltonian を経てパラメーターの indeterminacy を自動的に取入れた effective Hamiltonian に至るもので、全て解析的に解が与えられている。この review の刊行をもって我々の non-Born-Oppenheimer の取扱いが establish されたものと考えている。

現在多く行われている non-Born-Oppenheimer 解析は numerical method といわれるものであるが、当該方法の根本思想は単に数値パラメーターでスペクトル fit を行なうことにあり、伝統的分子定数を見捨て、パラメーターの物理的意味も不明である。それに対して我々の方法は Schrödinger 方程式の解析的解によるものであり、パラメーターは伝統的分子定数に基づいていて物理的意味が明瞭であることに加えて、高精度なスペクトル fit ができることがわかっている。

本解析は高精度な TuFIR 回転スペクトルも測定誤差以内で同時 fit するので、振動回転スペクトルを可能な限り高精度にすればある意味究極な分光となる。今年度、二重試料観測系を用いて、Bruker IFS-125HR により  $^{13}\text{CS}$ , AID, DCI の高分解能振動回転スペクトルと波長標準スペクトルを同時測定した。スペクトル位置は擬 Voigt 線形 fit で決定した。DCI は J. F. Ogilvie 教授との共同研究である。

$^{13}\text{CS}$  の観測ではこれまで報告がない  $v=2-1$  から 5-4 band を新たに観測した。DCI ではこれまで報告がない  $v=4-3$ , 5-4 band 等の 113 本の新たなスペクトルを観測した。これらを含めて CS, AlH, HCl, GaF について Global Multi-Isotopologue Analysis を行って正確な分子定数を決定した。これらの報文を作成しているところである。

1) Hiromichi Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* Vol. 6, 79-110 (2012).

## 反応動力学研究室 准教授 堀合公威

常温では存在しないが、高温下でのみ安定に存在する分子を高温分子と言うが、我々は、超高温炉を作成し、様々な高温分子を作成している。

作成したその高温分子からの発光を、超高分解能フーリエ変換赤外分光器を用いて、分子の振動回転スペクトルを測定し、得られた赤外スペクトルを解析し、正確な振動定数・回転定数・振動回転相互作用定数を求めると共に、求めた定数より、正確な分子構造を決定している。今年度は GaH と GaD のスペクトルを測定し分子構造討論会で発表した。

また、今後は、超高温炉を用いて高温下で安定して働く高機能材料の開発を行う予定である。

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり、特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究は新しい機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。また以上の研究の応用として、最近環境問題として取り上げられてきている揮発性有機化合物 (VOC) について、赤外分光などを利用した小型センサの開発を行っている。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

- (1)  $\text{CO}_2$  の非対称な同位体種である  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を含む van der Waals 錯体、 $\text{Xe}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  のパルスジェットー赤外ダイオードレーザ分光を行い、高分解能赤外スペクトルを得た。スペクトルを解析することにより、希ガスとの錯体形成による  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の反対称伸縮振動の振動数変化を説明するモデルを検討した。
- (2) van der Waals 錯体 希ガスーシクロペンタンの構造の量子化学計算を行った。昨年度行った希ガスーシクロブタンの計算と比較し、シクロアルカンのパッカリング運動が希ガスとの錯体形成によりどのような影響を受けるかについて調べた。
- (3) 大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサの開発を目的として、小型近赤外分光器による分光測定とトルエンのセルロースアセテート吸着を組み合わせ、トルエンの気相濃度を測定する方法を調べた。また、昨年に続いて長光路セルと中赤外分光法の組み合わせ、および着色試薬と可視分光法の組み合わせで気相トルエン濃度を測定する方法も検討した。



単一分子蛍光バイオイメージングへ展開することを目的として、蛍光性半導体量子ドットの創製とその光学特性の評価を基盤的研究課題としている。現在、光学特性の評価では分光光度計を用いた可視・紫外吸収スペクトルの測定、絶対蛍光量子収率測定装置を用いた蛍光スペクトルと量子収率の測定が可能である。

今年度実施した研究を以下に説明する。

量子ドットでは励起波長を可視から紫外にするとイオン化が起こる可能性が高くなる。蛍光をともしないイオン化が蛍光過程と競合する結果、紫外域での励起で蛍光の量子収率が小さくなる可能性がある。昨年に続いて CdSe 量子ドットの量子収率の励起波長依存性を調べた。昨年度の問題点すなわち正しい量子収率を得るために重要な、各励起波長で適切な長吸光度を選ぶことによって予想通り励起光が短波長になるにつれて、量子収率が小さくなる傾向が認められた ( $1.0 \rightarrow 0.7$ )。その一方、予想外の結果として、量子収率が短波長になるにつれて単調減少ではなく大きな変動を示した。この結果は、量子ドットのエネルギー準位に依存しているイオン化と蛍光過程の寄与が細かく変動している可能性を示唆している。

バイオイメージングへの展開を念頭におき、かつ量子ドットを自製できる体制を確立するために、水溶性のテルル化カドミウム(CdTe)量子ドットを調製した。量子ドットを1分子イメージング材料として使用する際の目安となる発光量子収率10%を超えるよう、またサイズ制御即ち発光波長を選択できるよう、条件を変化させて調製した。

具体的には、塩化カドミウム( $\text{CdCl}_2$ )二水和物 0.25 m mol および L-グルタチオン(L-GSH) 0.625 m mol を 100 mL の純水に溶解させ、これに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を数滴滴下し pH 8.0 に調節して  $\text{Cd}^{2+}$ -GSH 錯体水溶液を調製した[1]。並行してテルル(Te)粉末  $6.2 \times 10^{-2}$ ,  $4.6 \times 10^{-2}$ ,  $3.1 \times 10^{-2}$  m mol を水素化ホウ素ナトリウム 320 mg を加えたスクリー管中の 10 mL 純水中で混合し窒素雰囲気を保ちつつ 30 h 静置し、水素化テルルナトリウム( $\text{NaHTe}$ )水溶液を調製した。静置後、三口フラスコ中で  $\text{NaHTe}$  水溶液と  $\text{Cd}^{2+}$ -GSH 錯体水溶液をワンショット混合して、30 分間窒素置換を行った。これをスターラーで攪拌しながら油浴中で  $110^\circ\text{C}$  にて 25、60、90、120 分間加熱した後、油浴から取り出し氷水中で室温に冷却した。

発光ピーク波長ごとの量子収率を評価した。 $520 - 650 \text{ nm}$  の範囲で発光強度が  $575 \text{ nm}$  の溶液において量子収率が最大の 12% が得られ、当初の目的を達成した。これ以外の発光波長では収率が 10% を上回ることがなかった。短波長側に発光を示す量子ドットでは収率は大きく下がり (2% 以下)、長波長側に発光を示すものもまたサイズが大きくなるに連れて低くなった ( $\sim 8\%$ )。

参考文献    [1] Qian, H., Dong, C., Weng, J., Ren, J., Small, **2006**, 2, 747.

魚類や甲殻類などの水圏生物の系統・進化や遺伝的集団構造について、分子系統学的、分子集団遺伝学的、分子生物学的手法を用いて研究している。主に、形態学的、生態学的、生理学的、生活史などの形質を進化学的に比較するために不可欠な、信頼性の高い系統関係の推定や、生物多様性の保全や絶滅危惧種の保護・再生の基礎データとなる遺伝的集団構造の解明、DNA 鑑定などを行っている。本年度の研究の一例を以下に紹介する。

(1) 淡水エビの生息外域への侵入と交雑の解明

淡水エビの生息の実態を明らかにするために、宮城県、埼玉県、福井県の3地域の河川や水路を対象に、PCR 法により mtDNA の CO I 遺伝子領域を増幅し、約 700bp の塩基配列を決定した。その結果、宮城県の広瀬川では自然分布している淡水エビしか見いだせなかったが、埼玉県の高麗川では一部外来種が侵入していること、福井県の農業用水路では全ての個体が外来種であることがわかった。また、高麗川では在来種と外来種の混棲が確認されたため、核ゲノムの解析を行うことで2種の交雑の有無を調べた。交雑を示唆するデータは得られなかったことから、その可能性は低いことが示唆された。

(2) 福井県産ドジョウの遺伝的特性の解明

コウノトリの餌としてのドジョウの養殖に際して、在来起源の親魚を用いる必要がある。しかし昨年度の研究により、福井県でも過去に放流記録のある地点のみならず多くの地域で外来ドジョウが生息していることが示唆された。そのため、養殖池周辺の河川や水路のドジョウの起源を mtDNA の Cyt b 遺伝子領域を用いて推定した。在来起源のみ生息する地点がいくつか見出された一方、外来起源のドジョウが混在している地点も少なくなく、生態系に与える影響を最小限に止める方策の必要性が示唆された。

(3) カジカ种群の判別と遺伝子浸透の発見

カジカは卵の大きさにより小卵型・中卵型・大卵型の3つのタイプに分けられる。昨年度 mtDNA の解析により中卵型とされた福井県の個体に関して核ゲノムの解析を行ったところ、それらの一部は大卵型と判定された。ミトコンドリアゲノムと核ゲノムで異なるタイプを示すことは希に見られ、遺伝子浸透と呼ばれている。この現象が福井県南部のカジカに見られたため、今後さらに詳細に調べていく可能性がある。

(4) マルチプレックス PCR 法によるカマキリのハプロタイプ判別法の開発

我々の研究室ではこれまでに、約 400 個体のカマキリの mtDNA の調節領域を解析してきた。この領域は変異に富んでおり、ヒラメやアユの研究では個体ごとに塩基配列が異なるくらいの高い変異性が報告されているにも関わらず、カマキリは変異サイトが7か所、ハプロタイプが10個と乏しい多様性であった。そこで、DNA シーケンサーで塩基配列を調べることなく10個のハプロタイプの判別が可能になるのではないかと考え、マルチプレックス PCR 法によるハプロタイプの判別法を開発した。

光学顕微鏡下における集光レーザー光と物質の相互作用、例えば非線形光化学反応や光熱変換などの絡み合いを利用した新規ナノ機能体あるいはナノ秩序構造の作製に取り組んでいる。また、顕微分光やイメージングを駆使し、その形成機構の解明や構造・機能評価を行っている。昨年度は一昨年度に引き続き研究室立ち上げに伴う実験環境の整備とともに、新規ナノ機能体でありナノ秩序構造の構成単位と期待している発光性金量子ドットの作製を中心として研究を進めてきた。とりわけ、発光色の制御や反応時間の迅速化に取り組み、一定の成果を上げた。また、ナノ秩序構造への取り組みの一環として、タンパク質自己集合を利用した金量子ドット三次元構造の作製を試みた。詳細を以下に示す。

(1) 発光性金量子ドットの発光色制御と反応迅速化

バイオイメージングへの展開を視野に入れタンパク質であるニワトリ卵白由来リゾチーム(LYZ)や、ブタ粘膜由来ペプシン(PEP)、生体親和性ウシ血清アルブミン(BSA)の三種のタンパク質に内包させた水溶性の金量子ドットをそれぞれ調製し、その光物性を吸収・発光スペクトル測定により調べた。調製した金量子ドットはLYZ、PEP、BSAの順で発光ピーク波長は440, 530, 690 nmと長波長側へとシフトしており、金量子ドットを構成する金原子数の増大を示唆している。またそれぞれ青色、緑色、赤色発光を示しており、加法混合の三原色(RGB)の発光を示す金量子ドットの調製に成功した。この調製には10時間から数日の長時間を要する欠点があるが、これをタンパク質内のジスルフィド結合を切断する還元剤であるアスコルビン酸を添加することで圧縮が可能であると示唆する結果を得た。

(2) タンパク質内包金量子ドットの三次元周期構造作製

タンパク質内包金量子ドットがタンパク質を鋳型としていることを利用し、タンパク質結晶化の方法論を用いて金量子ドットを構成要素とした結晶化を試みた。調製したタンパク質内包金量子ドットを濃縮した上で、蒸気拡散法により結晶化プレートを用いて室温で結晶化を促した。タンパク質内包金量子ドット単体では結晶化は確認されなかったが、タンパク質との二成分系とすることで結晶化に成功した。結晶は金量子ドットに由来する発光を全体に示しており、金量子ドットが内部に取り込まれていることがわかった。タンパク質内包金量子ドットとタンパク質の比率を変化させることで、結晶化の効率および結晶サイズを制御できた。今後、結晶内部の金量子ドットの分布など詳細な構造解析を進める予定である。

軽量・柔軟で低コストの色素増感太陽電池(DSSC)は典型的な有機系太陽電池であり、産業界からは住宅建材やモバイル機器への応用が期待されている。本研究室では、プラスチック基板上にエネルギー変換効率  $\eta \geq 10\%$  の有機系太陽電池を構築する目標を掲げている。平成 25 年度までに、面積  $\sim 0.25\text{cm}^2$  で  $\eta \sim 10\%$  のセルの安定供給、発電メカニズムの解明、および性能評価技術の確立を計画している。第二に、有機系太陽電池の n 型半導体化合物として広く用いられているフラーレン誘導体の光安定性や光化学反応機構を調べる為に、フラーレン分子線の運動量画像を直接測定し、炭素クラスターやオリゴマーの 3 次元速度分布と内部温度を広範囲のクラスターサイズに渡って同時に測定できる装置を開発中である。

1. DSSC 陽極の多孔質半導体薄膜としてアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  が常用される。我々は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を分散させた 2 種類のペーストを自作し、これを導電性ガラス(FTO)基板に多数回塗布し焼成することで  $\eta$  値が最大になるように  $\text{TiO}_2$  薄膜の厚みを最適化してきた。<sup>1)</sup>今年度は、2 種類のナノ粒子の混合体を用意し、それを中間層として挟み込むという昨年度よりもさらに巧みな階層構造を考案し作製した。現在、3 層構造型セルの  $\eta$  は最大 6.7% である。
  2. 各種のイオン液体を原料としたヨウ素系電解液またはコバルトピピリジル錯体電解液を作製し I-V 測定と電気化学測定からセルの性能評価を行った。インドール系増感色素 D205 が吸着した  $\text{TiO}_2$  薄膜(1 層塗り)を、BMII が添加された電解液で浸した場合、面積  $0.226\text{cm}^2$  で  $\eta$  の最高値は約 5.8% であった。一方、Co 系電解液では DMII を加えると沈殿が生じ懸濁したが、開放電圧は 0.78V まで上昇し、4% を超える  $\eta$  が得られた。交流インピーダンス測定で、白金ナノ粒子表面と  $\text{TiO}_2$ /色素界面での電荷交換反応に関わる抵抗値を評価した。
  3. DSSC の陰極上には白金ナノ粒子が担持されており、そこで酸化還元反応  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$  が進行する。今年度は、アセチルアセトナート白金をポリオール法還元し粒子径 5nm 以下の白金ナノ粒子触媒を合成した。<sup>2)</sup>このナノ粒子は FTO 上に極めて高い密度で塗布することが可能である。140℃の還流冷却で合成したナノ粒子が、最も良好な  $\eta$  値を与えた。
  4. 低温焼成可能な酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  や  $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$  のコアシェル構造体は  $\text{TiO}_2$  の有力な代替品である。<sup>3)</sup>直径約百 nm の  $\text{ZnO}$  ナノロッド表面での色素吸着量は、 $\text{TiO}_2$  の吸着量に匹敵する。 $\text{ZnO}$  ナノロッドとコアシェル構造体を陽極にして DSSC を作製したところ、それぞれ 0.34 % と 1.11 % のエネルギー変換効率が得られた。
- 1) 酸化チタンナノ粒子 P25、P90 及びイオン液体を含む電解液から構成される色素増感太陽電池の製作, 野村咲子, 佐藤睦, 見附孝一郎, 日本化学会第 93 春季年会(草津), 2PD-011, 2013 年 3 月.
  - 2) 有機系太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価, 古郡 玲, 河野睦, 見附孝一郎, 秋田素子, 第 7 回分子科学討論会(京都), 2P041, 2013 年 9 月.
  - 3) 光電変換電極に用いる酸化亜鉛ナノロッドの合成と評価, 美内 優, 見附孝一郎, Hong Quang Le, 日本化学会第 93 春季年会(草津), 2PD-016, 2013 年 3 月.

我々は、分子構造と物性の相関を明らかにし機能性分子の設計指針を得ることで、優れた機能を持つ新たな機能性分子の創製を目的とし研究を行っている。

特に、分子集合体や光機能性材料を研究対象として下記の4つについて研究を行っている。

本年の研究テーマは

1. ピリジルピリジンを配位子に持つイリジウム錯体の深青色化の検討として、発光性配位子への置換基の導入効果と、補助配位子の変更によるバンドギャップへの影響に関する研究を行った。本研究で得られたピコリン酸を補助配位子に有する錯体は、フッ素原子をいていないにもかかわらず Firpic に匹敵する発光特性を示した。
2. 2成分ゲル化剤の、そのゲル化機構とゲルのファイバー構造の詳細を明らかにすることを目的として研究を行った。ゲル化剤の単結晶X線構造解析の結果と、ゲル状態でのX線回折測定によって、2成分ゲル化剤のゲル化機構と、そのファイバー構造の詳細について明らかにすることができた。
3. 色素増感太陽電池のための新規D- $\pi$ -A色素の合成に関する研究を行った。ドナーとアクセプターに対して、それぞれ最適な構造を探索する検討を行い、アクセプターの検討では、これまで標準的に用いられていたカルボキシル基と比べ、圧倒的に優れた特性の新規アクセプターを提案することができた。
4. 貴金属を含まない金属錯体増感色素材料として、新規な構造を有する銅 [I] 錯体増感色素を設計し、配位子の置換基効果に関する研究を行った。合成した色素の太陽電池特性と銅 [I] 増感色素の構造との相関からエネルギー変換効率の高効率化のための設計指針が得られた。

特異な機能や物性を示す $\pi$ 共役系化合物の開発を目標に、安定な $\pi$ ラジカル、プロトン移動や光応答性を有する化合物などを分子設計し、合成と機能探索を行っている。本年度は分子磁性体の構成要素としての新規安定ラジカルの創製を目指して、種々のガルビノール誘導体を合成し、それらの構造と物性について検討した。

#### [1] 新規ガルビノール誘導体 **1** における多形と多重融点

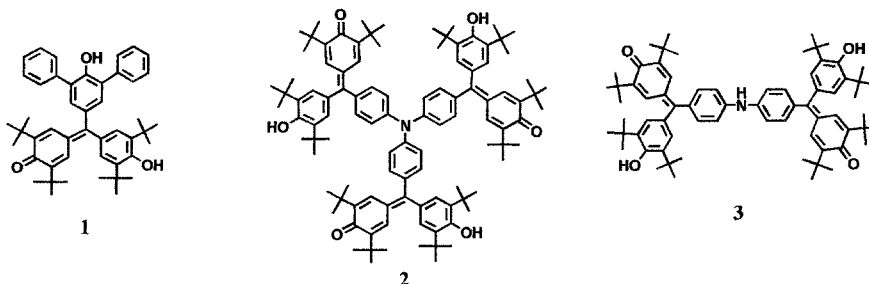
新規ガルビノール誘導体 **1** を合成した。**1** を  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  から再結晶すると、融点  $208^\circ\text{C}$  の結晶（多形 **I**）が得られた。一方、 $\text{MeOH}/\text{MeCN}$  から **1** を再結晶すると溶媒和結晶 (**1**)( $\text{MeOH}$ )<sub>2</sub> が得られるが、これを加熱して  $\text{MeOH}$  を脱離させた微結晶（多形 **III**）は、 $138^\circ\text{C}$  で融解したのち、 $171^\circ\text{C}$  で再び固化（多形 **II**）し、 $203^\circ\text{C}$  で再融解するという二重融点を示した。多形 **I**、**II**、**III** の間で固相転移が起こらないので、これらはモノトロピー多形の関係にある。いずれも、融解後、冷却するとガラス状態になることが DSC 測定におけるガラス転移点の存在によりわかった。

多重融点はモノトロピー多形において基本的に出現するはずであるが、融点以上で加熱を続けることは稀であるため、これまで見過ごされていた現象であることを指摘した。また、多重融点は、擬多形からゲスト分子が脱離後に形成される比較的欠陥の多い（安定度の低い）多形結晶で観測されはずであることにも言及した。

M. Takahashi, H. Ogino, and K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **43**, 187-189 (2014)

#### [2] 新規ガルビノール誘導体 **2** と **3** の合成と性質

トリフェニルアミン骨格を中心部にもつスターバースト形の新規トリス(ガルビノール)誘導体 **2** を合成し、(1) 塩基の存在下でトリアニオンが生成すること、(2) 酸化も還元も受けやすいこと、(3)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{NaOH}$  水溶液と **2** のベンゼン溶液との反応で5本の超微細構造を示す ESR シグナルが観測され、互いに独立なラジカル中心が三個発生すること、(4) 蛍光を示すこと、(5)  $220^\circ\text{C}$  に固相転移と思われる発熱ピークをもつこと、などを明らかにした。また、ジフェニルアミンへのガルビノールを導入した **3** の合成も行い、構造と性質について検討した。



磁性、伝導性、誘電性などの電子物性、電池材料や液晶材料等の機能性材料開発を目標として、安定有機ラジカル・ $\pi$ 電子共役配位子及びその遷移金属錯体の合成と、それらの機能・物性解析を行っている。物性発現には分子配列が重要であるため、特に各種の分子間相互作用を活用した超分子的手法による分子配列制御に力を入れている。本年度は以下の研究を行った。

[1] 安定有機ラジカルを構成要素とする分子性磁性体の合成・構造と磁性

本年度は 3 種の置換フェニルニトロニトロキシドラジカル及びその遷移金属錯体を合成し、その構造と磁気構造を明らかにした。中でも 3,5-ジメトキシ置換体の Mn 錯体はアキラルな構成要素だけからなるにもかかわらず自然分晶により  $P6_322$  のキラルな空間群を与え、一次元らせん鎖状構造を与え、磁気測定により転移温度 3.5 K のフェリ磁性体であることが示された。

[2] 生体関連物質をキラル源とするキラル磁性体の合成と物性

本年度は 7 種のアミノ酸、4 種の遷移金属硝酸塩を用い、水熱合成法にて磁性体の作成を試みた。結果、D,L-及び DL-Asp と Cu(II)からは一次元鎖状構造の常磁性体、L-Glu と Cu(II), Co(II)からは a 軸方向にチャンネルを有する三次元網目構造の反強磁性体が得られた。

[3] アリールアンモニウム塩を用いた有機無機複合ペロブスカイトの合成と性質

層状ペロブスカイト型化合物  $(\text{Ar-NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  {Ar = Ph, *m*-,*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>} を合成し、その構造と物性について検討した。上記の化合物はいずれも  $\text{CuCl}_4$  で形成された二次元シートの間層間に  $\text{Ar-NH}_3^{3+}$  が挟まれた構造であり、転移温度 8 K の強磁性体であることが示された。また  $(\text{Ph-NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  は加熱により黄色から濃緑色へと変色し、TG-DTA 測定の結果変色の起こる 180 °C 付近で質量減少とともに大きな発熱ピークが見られたことから何らかの相転移が起こっていることが示唆された。

[4] 溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン超分子の合成

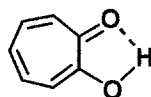
*meso*-位にフェニル基またはピリジル基を導入したポルフィリンを合成し、各種の遷移金属塩及びジアザピシクロオクタン (DBO) 存在下エタノールを溶媒として溶媒熱合成を行った。結果、軸配位子として DBO を含む超分子構造及びビスピリジル金属ポルフィリン同士が一次元ジグザグ鎖状構造に配位した超分子構造体が得られた。

[5] 分岐型長鎖アルキルアンモニウム塩の合成

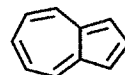
膜構造を有する新規磁性体の構築を目標に、構成要素である新規分岐型長鎖アンモニウム塩の合成を行った。

非ベンゼン系芳香族化合物に属する七員環骨格を有するトロポン、トロポロン等のトロポノイドおよび七員環と五員環が縮環したアズレンやグアイアズレン等のアズレノイドの化学に関する研究を行っている。

特にナフタレンの構造異性体でもあるアズレンは、 $C_{10}H_8$ のような簡単な炭化水素にもかかわらず、鮮やかな青色を持つ興味深い化合物である。



Tropolone

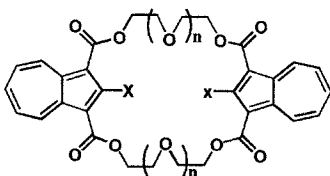


Azulene

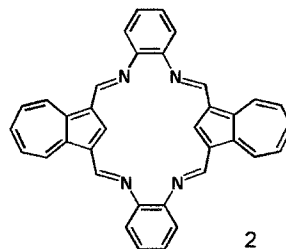
本年度の研究テーマは、

(1) アズレン環を含むクラウンエーテルの合成：

一般にクラウンエーテルは、様々な金属と安定な錯体を形成することから多種多様の化合物が合成され、各分野へ応用されている。一方、アズレン環を含むクラウンエーテルの報告例は殆どない。本年度、アズレノクラウン **1** ( $X=NH_2, OH$ ) および周辺共役系のテトラアザアズレノクラウン **2** に興味を持ち、この合成を計画し、その第一歩としてその反応条件、分離条件等を検討した。



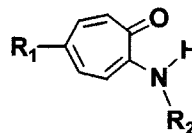
1



2

(2) トロポン及びアズレン類の薬理活性の研究：

天然に存在するヒノキチオールやグアイアズレンなどをはじめとするトロポン及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。当研究室では、10 年程前から明海大学の坂上 宏 教授との共同研究により、比較のためにトロポンおよびアズレン類の薬理活性の研究をおこなっている。本年度も昨年に引き続き、今まで殆ど調べられていない窒素を含む 20 種の 2-アルキルアミノトロポン誘導体を合成し、腫瘍選択的細胞傷害活性及び紫外線照射による細胞保護効果について調べた。その結果、アミノ基側鎖のメチレン基の長さが長くなるほど増加し、末端に水酸基があるものは、末端がメチル基であるものより細胞傷害活性が減少した。また、紫外線保護効果については高濃度において紫外線保護効果がみられた。





# 第9回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2014年2月25日

時 間	氏 名	論 文 タ イ ト ル	指 導 教 員
9:30 ～	いしかわ りょう 石川 諒	ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究	寺前 裕之 教授
9:50 ～	かついえ しゅんすけ 勝家 俊介	GaF振動回転スペクトルの精密測定とnon-Born-Oppenheimer効果の検討	上原 博通 教授
10:10 ～	こみや りょうすけ 込宮 良輔	ニトロキシドラジカルを架橋配位子とした新規一次元錯体の合成と磁氣的性質	小林 啓二 教授
10:30 ～	さかもと ゆきひろ 坂本 幸博	DCI高分解能振動回転スペクトルの測定とnon-Born-Oppenheimer解析	上原 博通 教授
11:00 ～	しばや けん 渋谷 健	赤外分光法によるvan der Waals錯体 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , $\text{Xe}-^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の研究	尾崎 裕 教授
11:20 ～	たかはし まい 高橋 舞	I. ジアゾ基の構造化学的研究 II. 多重融点を持つ化学物の結晶多形に関する研究	小林 啓二 教授
11:40 ～	みやがわ きよし 宮川 肅	量子化学計算によるvan der Waals錯体希ガス-シクロブタン、希ガス-シクロペンタンの構造の研究	尾崎 裕 教授

2013年度 城西大学大学院理学研究科

物質科学専攻 修士課程中間発表会

会期 2013年12月25日(水)

会場 1-118 教室

1. I. 水素結合を用いた新規磁性体の合成、構造と磁気的性質  
II. 溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン超分子構造体の構築

[合成有機化学研究室]

花井 章博

2. 赤外発光分光法による GaH 及び GaD の観測

[反応動力学研究室]

伏見 直樹

平成25年度 サイエンスビジネスセミナー  
坂戸キャンパス(1-125室) 13時30分より

9月28日	藤田郁光	富士通 BSC インフラサービス部部長 「我が国 IT産業の国際環境と国際戦略」
10月 5日	駿河正次	東京インストルメンツ/ユニソク(株) 代表取締役 「基礎と応用、理系と文系融合させてプロ仕事人になる方法」
10月12日	田越宏孝	昭和電工 機能性化学品事業部副事業部長 「企業における研究開発の現場—事例を参考に—」
10月19日	市川 勝	宇都宮大学農学部招聘教授 「水素・燃料電池を活用する低炭素社会の実現」
10月26日	萩原 隆	昭和シェル石油 海外知財戦略室担当主査 「知的財産の基礎」
11月 9日	薄井玲子	社団法人企業研究会 第二研究事業グループプロデューサー 「産業界での“実のある”異業種交流とは—C AMMフォーラムを例に—」
11月16日	鎌谷 淳	キヤノン デバイス開発本部主任研究員 「社会(会社)で生きる研究とは」
11月30日	稲澤伸太郎	SI サイエンス代表取締役社長 「安定同位体の濃縮と現代におけるその利用」
12月 7日	西 克也	ベストシステムズ代表取締役 「科学技術計算とビジネス」
12月14日	長澤 浩	ミカサナノテクノ代表取締役 「企業における新規開発と研究・開発者の使命—シーズ型開発とニーズ型開発」
12月21日	京極浩史	NP0 日本バイオベンチャー推進協会理事 「サイエンスとビジネスの関係—バイオテクノロジーをめぐって」

## 海外研究渡航報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡 航 先 : The Sixth Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry(APCTCC 6), Gyeongju, Korea

上記国際会議が、2013年7月10日(水)～13日(金)の3日間に Gyeongju Hilton Hotel にて開催された。この国際会議の議長は KAIST の Yoon Sup Lee 教授と POSTECH の Kwang S. Kim 教授が勤められた。この会議は名前の通り、Asia 環太平洋地域の理論化学ならびに計算化学に関する国際会議であり、前回はニュージーランドのロトルアで開催されたが、報告者はそれにも参加した。

Gyeongju (慶州) は大韓民国慶尚北道の歴史文化都市であり、新羅王国の都・金城 (クムソン) の地であり、石窟庵と仏国寺が 1995 年に世界遺産登録された。

首都ソウルや韓国第2の都市である釜山からも KTX が開通したことにより以前に比べ (Singyongju・新慶州駅)、アクセスも良くなっている。報告者も釜山から KTX を利用した。なお会場となった Gyeongju Hilton Hotel では日韓首脳会談なども過去に行われている。

本学会は量子化学の基礎理論から応用までを対象としている。今回の会議では、Plenary Talk が 30 分講演で 4 件、Keynote Talk が 30 分講演の平行セッションで各 5 件の計 10 件、Invited Talk が 20 分講演のトリプルセッション各 23 件の計 69 件、招待講演以外の口頭発表が 15 分講演で 8 件、ポスター発表は 1 時間 40 分で 51 件あった。

10 日はレジストレーションに続き、開会セレモニーとレセプションが行われた。

11 日は、9 時より、ノーベル賞受賞者である福井謙一教授ならびに John A. Pople 教授を記念した、福井メダルならびに Pople メダル受賞者による Plenary Talk が 4 件と、その後平行セッションとなり、Keynote Talk が 10 件発表された。Keynote Talk の後、トリプルセッションとなり、Invited Talk が 24 件発表された。その後 19:20 から 21:00 までポスター発表(A)が行われ、報告者はエタノールアミン類の構造に関する理論研究の結果について発表した。

12 日は、9:00 より Invited Talk と Contributed Talk がトリプルセッションで行われ、その途中に 13:40 から 15:20 までポスター発表(B)が行われた。セッションは 18:25 まで行われて、その後、Banquet が行われた。

最終日にはエクスカーションが行われ、同じ地域内にある Shilla Mellennium Park Tour が行われた。1 時過ぎに解散となり、全てのプログラムが終了した。発表者は釜山に移動し、翌日日本に帰国した。

なお、次回の APCTCC7 は台湾の台南で 2 年後に行われる予定である。

## 海外研究渡航報告

物質機能科学研究室 教授 石川 満

渡航先: 7<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013),  
30 June -5 July 2013, Suntec, Singapore.

今回報告者が参加した学会は MRS (Material Research Society), Singapore が主催したものであり、材料科学の基礎と応用に関する総合的な内容が含まれていた。参加者の地域では、地元シンガポールの他、地域柄インドからの参加が目立った。日本からの参加はそれほど多くはなく、欧米からの参加者と併せ主として招待講演者として参加していた。学会全体で9名の基調講演者には2名のノーベル受賞者が含まれていて、この会議の権威を反映していた。報告者はこの中で Nanostructures for Bio Sensing and Detection というシンポジウムで Distinctive Bio-imaging with Luminescent Quantum Dots and Plasmonic Nanoparticles という演題で招待講演(30 min)を実施した。発表時間はやや超過気味ではあったが2,3の質問に対して応答する機会があり、内容をアピールすることができた。

国際会議の利点は自分の研究領域およびその周辺の最新の進捗を極めて効率よく把握できることである。本学で実施している蛍光性量子ドットの光学特性の解析では、当該分野の著名研究者の講演から多くの示唆を得ることができた。報告者が以前関与していた単一分子 DNA シークエンシングの研究では、1個の核酸塩基を区別するだけの高い空間分解能を担保するために原子一個分の厚さしかない単層グラフェンが注目されている。塩基の識別はか難易度の高い課題である。しかし、イオン電流のみで塩基を区別できるかは大方の見解として極めて懐疑的である。やはり報告者が実績を有している表面増強ラマン分光法と組み合わせる必要があると思われる。

その他、本学における研究に適用できることが期待される多くの情報を得ることができたので、今後の教育・研究にそれらを反映させてゆきたい。

## 海外研究渡航報告

物質機能科学研究室 助教 宇和田貴之

渡航先：International Conference on Photochemistry 2013, Leuven, Belgium

2013年7月21日から26日までベルギー・ルーバンで開催された International conference on Photochemistry は、四年に一度開かれる光化学に関する国際学会光化学に関する最大の国際学会であり、今回で26回目を迎えたということである。今回もこの分野における国際的な研究者が一堂に会した。例えば今回は Thomas Ebbesen(ストラスブール大・フランス)や Stephan Hell(マックスプランク研究所・ドイツ)、宮脇敦史(理研・日本)など世界的に著名な研究者のプレナリートークが組まれ、聴衆に深い感銘を与えていた。個別のセッションは Basic photochemistry から Single molecule, Ultrafast など光物理化学、Polymer & Materials, Plasmonics & Photonics などの材料系、Sustainable Technology のような環境保全を意識したものまで幅広く、この学会が光化学の本流を形作ってきたということがよく分かるものであった。

本学会における私の発表は、バイオイメーシングへの展開を視野に入れてタンパク質に内包させた水溶性の金量子ドットを作製し、その光物性を分光により調べ発光メカニズムを議論したものである(上のセッションでは Plasmonics & Photonics に分類)。城西大学へ着任して以来初めての国際学会であったため、私の最新研究を海外の研究者にアピールする初めての場となった。この発表を聞きに交流のあった国内外の研究者が来てくれ、有用な助言を頂いた。発表を通じ、これまで築いてきた国際的な人的ネットワークを保ち更新することができたと考えている。

また、私の発表したセッションが Plasmonics & Photonics であることから分かるように、発表のほとんどが局在プラズモン共鳴の発現する 20~100 nm の金・銀ナノ粒子に関する研究であった。私も以前はこの分野に身を置いており現在はそこから身を引いた状況にあるわけだが、その立場から見ると研究は昔と比べて高度にはなっているがさほど進んでいるようにも見えず、ある意味で消耗戦もしくは撤退戦が繰り広げられているように見えた。いち早く、より小さなサイズの金量子ドットに着目したのは先見性があったと自惚れるわけでもないが、しかし今後多くの研究者がこちらへ転向してくるのではとも予感され、身の引き締まる思いもする。

また、今回は私が学生時代に所属していた研究室(阪大增原研)とゆかりの深いルーバンカトリック大学 Frans C. De Schryver 研を引き継いだ Johan Hofkens がホストとなり開催されたため、学会の夜はさながら日本・ベルギー同窓会の様相であった。このような長く深い学術的繋がりは何者を持ってしても替えがたく、この繋がりを強化することができただけでも、大きな収穫であった。

## 海外研究渡航報告

合成有機化学研究室 教授 秋田素子

渡航先: The 21<sup>st</sup> International conference on the Chemistry of the Organic Solid State,  
Oxford, UK

上記国際会議が、2013年8月4日(日)～9日(金)の6日間にわたり St Catherine's College, Oxford, UK にて開催された。この会議の第一回目は1968年 Brookhaven(USA)であり、その後二年または三年毎に各地にて開催されている。21回目となる本会議は Cardiff University, Wales の Kenneth D. M. Harris 教授を Chairmann として開催された。

本会議は有機固体化学及び物理の理論から実験、応用まで幅広い分野を扱っており、発表内容も結晶成長、有機固体の分光学、固体物性、結晶多形、固相反応、MOF 等多岐にわたった。発表件数は Oral Presentation 43 件、Keynote Lecture 5 件、Plenary Lecture 3 件、Special Lecture 3 件、Poster Presentation 77 件、参加者は総勢 138 名であった。

私は航空機の都合上、初日の Welcome Reception には参加できず、2日目の朝のセッションからの参加となった。本会議は大学構内にて行われ、宿泊も基本的には大学構内の施設であった。宿泊施設から食堂まで徒歩5分ほど、食堂から講演会場までも徒歩5分ほどである。参加者(ほぼ)全員が8時から9時の間に食堂で朝食をとり、その後9時から13時まで一つの会場で口頭発表が行われた。13時から14時までが昼食の時間(朝と同じ食堂)であり、その後14時15分から17時10分まで口頭発表が行われ、続いて17時15分から19時まで Poster Session 1 (奇数番号)の発表が行われた。19時より食堂にて夕食があり、2日目のスケジュールが終了した。

3日目もほぼ2日目と同じスケジュールで発表等が行われた。私はこの2日目の17時15分から19時に行われた Poster Session 2 (偶数番号)にて、“Chiral molecular-based magnets based on Supramolecular Chirality”というタイトルで、アキラルな架橋配位子と遷移金属イオンの超分子において、自然分晶により得られたキラル磁性体の結晶構造と磁気構造についての報告を行った。

4日目は午前中 oral presentation が行われ、午後はエクスカージョンとしてオックスフォード市内の徒歩ツアーが行われた。

5日目は午前中 oral presentation 及び学生ポスター賞の表彰、午後は oral presentation 及び University of Cambridge の Sir John Meurig Thomas 教授による特別講演“The Genius of Faraday”が行われ、それに引き続きコングレスディナーが行われた。このディナーにおいて、次回開催国である日本の小川桂一郎教授(東京大学)がオペラのサンタ・ルチアを披露された。6日目、午前中 7 件の講演が行われ、全てのプログラムが終了した。

私自身海外で開催されるこのような合宿形式(?)の会議は初の参加であり、非常にエンカレッジされ、刺激を受け帰国した。この経験を今後の研究、教育活動に活かして行きたいと思う

## 研究論文

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of Formation of Lutidine Derivatives - Unexpected FLUORAL-P Compounds -

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo, Jiro Nakamura

*IEICE Trans. Electronics.*, **E96C**, 383-384 (2013)

Theoretical study on the reaction mechanism of formation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

*Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 393-396 (2013)

Electronic states of mixed base pairs systems of dna and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry

Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, Yuriko Aoki

*Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 489-496 (2013)

Reply to the comment of J. Ladik on “electronic states of mixed base pairs systems of DNA and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry”

Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, Yuriko Aoki

*Intern. J. Quantum Chem.*, **114**, 303 (2013)

Three-Dimensional Visualization of Wave Functions for Rotating Molecule: Plot of Spherical Harmonics

Shin-ichi Nagaoka, Hiroyuki Teramae, Umpei Nagashima

*J. Chem. Educ.*, **90**, 669-670 (2013)

Pt クラスター上での水素分子解離

寺前 裕之, 伊藤 裕哉, 長嶋 雲兵

*J. Comp. Chem. Japan*, **12**, 133-137 (2013)

計算された  $\text{H}_2^-$  の基底状態  $^2\Sigma_u^+$  の構造 – 基底関数依存性 –

Amih SAGAN, 中山 尚史, 長嶋 雲兵, 寺前 裕之, 長岡 伸一

*J. Comp. Chem. Japan*, **12**, 190-195 (2013)



1s 電子が作る半結合と単結合

Amih SAGAN, 田島 澄恵, 中山 尚史, 長嶋 雲兵, 寺前 裕之, 長岡 伸一

*J. Comp. Chem. Japan*, **12**, 230-234 (2013)

Effects of Interactions with Cyclic Solvent Molecules on Optical Dephasing of CdSe/ZnS Colloidal Quantum Dots Detected by Femtosecond Four-Wave Mixing Spectroscopy

Yusuke Hirosawa, Hiroyoshi Kouzai, Naoya Yamazaki, Hayato Miyagawa, Noriaki Tsurumachi, Shun Koshihara, Shunsuke Nakanishi, Vasudevan Pillai Biju, Mitsuru Ishikawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 070202 (2013)

SERS microscopic imaging as novel tool for assessing viability and enumerating yeast cells at various stages of cell cycle in lag, log, exponential and stationary phases of growth in culture

Manikantan Syamala Kiran, Tamitake Itoh, Hiroko Abe, Yasuko Fujita, Kazuya Tomimoto, Vasudevanpillai Biju, Sajani Kavitha, Arumugham, Ganamani, Mitsuru Ishikawa

*J. Exp. Nanosci.* **8**, 1-12 (2013).

Single Femtosecond Laser Pulse-Single Crystal Formation of Glycine at the Solution Surface

Tsung-Han Liu, Takayuki Uwada, Teruki Sugiyama, Anwar Usman, Yoichiroh Hosokawa, Hiroshi Masuhara, Ting-Wei Jiang, Chung-Jung Chen

*J. Cryst. Growth*, **366**, 101-106 (2013)

Polarization and Droplet Size Effects in the Laser-Trapping-Induced Reconfiguration in Individual Nematic Liquid Crystal Microdroplets

Anwar Usman, Wei-Yi Chiang, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara

*J. Phys. Chem. B*, **117**, 4536-4540 (2013)

Rayleigh scattering correlation spectroscopy on diffusion dynamics of nanoparticles under intense laser irradiation

Ping-Yu Hee, Takayuki Uwada, Kazunori Okano, Atsushi Miura, Hiroshi Masuhara

*Proc. SPIE*, **8810**, 88102T1-12 (2013)

Enhancement of the solubility, thermal stability, and electronic properties of carbon nanotubes functionalized with MEH-PPV: A combined experimental and computational study

P. Prajongtat, S. Suramit, M. P. Gleeson, K. Mitsuke, S. Hannongbua

*Monatshefte für Chemie*, **144**, 925-935 (2013)

Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper(I) complexes

Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata, Masataka Yashima, Mikio Hoshino, Masahisa Osawa

*J. Mater. Chem. C*, **1**, 542–551 (2013)

Application of neutral d10 coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes

Masahisa Osawa, Isao Kawata, Ryuji Ishii, Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Mikio Hoshino

*J. Mater. Chem. C*, **1**, 4375–4383 (2013)

Bent CNN bond of diazo compounds,  $RR'(C=N^+=N^-)$

M. Akita, M. Takahashi, K. Kobayashi, N. Hayashi, H. Tukada

*J. Mol. Struct.*, **1034**, 346–353 (2013)

Thermal and photochemical rearrangements of 3-arylamino-2-phenyl-1*H*-inden-1-ones to *N*-arylphthalimides

M. Kawai, E. Sakanoshita, M. Akita, K. Kobayashi

*Heterocycles*, **87**, 1289–1299 (2013)

Intramolecular  $[2\pi+2\pi]$ -photocyclization and conformational preference of 5-(2-benzo[*b*]thienyl)-5-ethoxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene

M. Akita, S. Mohri, M. Takahashi, K. Kobayashi

*Heterocycles*, **87**, 1319–1326 (2013)

Anti-UV Activity of Newly synthesized Water-soluble Azulenes

J. Ueki, H. Sakagami, H. Wakabayashi

*International Journal of In Vivo Research*, **27**, 119–126 (2013)

Cytotoxic Activity of Benzo[*b*]cyclohept[*e*][1,4]oxazines

M. Ohno, J. Ueki, H. Sakagami, H. Wakabayashi

*International Journal of In Vivo Research*, **27**, 507–512 (2013)

## 総説、著書

基礎物理化学演習 第2版 尾崎 裕, 末岡一生, 宮前 博, 見附孝一郎  
三共出版 pp. 1-195, 2013 年

## 学会発表

メタノールアミンの構造に関する理論的研究

寺前裕之, 丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2013 年春季年会 (東京) 2013 年 5 月

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究 (3)

石川 諒, 寺前裕之, 丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2013 年春季年会 (東京) 2013 年 5 月

分子軌道法による HF, LiH, HeH<sup>+</sup> の双極子モーメント

寺前 裕之, 長岡 伸一, 長嶋 雲兵

第 16 回理論化学討論会 (福岡) 2013 年 6 月

水分子を付加したメタノールアミン構造に関する理論的研究

寺前裕之, 丸尾容子

分子科学討論会 2013 (京都) 2013 年 9 月

メタノールアミンの構造に関する理論計算

寺前裕之, 丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2013 年秋季年会 (福岡) 2013 年 10 月

ルチジン誘導体の反応機構に関する理論的研究 (4)

石川 諒, 寺前裕之, 丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2013 年秋季年会 (福岡) 2013 年 10 月

プロトン化水クラスターのグラフ表示と安定構造の網羅的探索

赤瀬 大, 相田 美砂子, 寺前 裕之

第 36 回情報化学討論会 (つくば) 2013 年 11 月

Theoretical study on the structures of ethanolamine and its CO<sub>2</sub> complexes using the Hamiltonian algorithm

HiroYuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

APCTCC 6 (Gyeongju, Korea), July 2013

Theoretical study on ethanolamine-water complex and ethanolamine dimer using Hamiltonian algorithm

HiroYuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

5-th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry (Nara), December 2013

**[Invited Poster]**

二重試料高分解能赤外発光分光による DCI スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析  
坂本幸博, 勝家俊介, 堀合公威, 上原博通

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

二重試料高分解能赤外発光分光による AID スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析  
矢部辰翔, 堀合公威, 上原博通

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

二重試料高分解能赤外発光分光による GaH スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

伏見直樹, 石塚雅直, 堀合公威, 上原博通

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

Distinctive bioimaging with luminescent quantum dots and plasmonic nanoparticles

M. Ishikawa

7<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013) (Suntec, Singapore), June 2013

**[Invited Talk]**

Evaluation of plasmonic enhancement and fluctuation in surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced fluorescence

T. Itoh, Y. S. Yamamoto, M. Iga, H. Tamaru, Biju Vasudevan Pillai, M. Ishikawa, Y. Ozaki

7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS 7) (Kobe Japan), August 2013

Genetic population structure of the fourspine sculpin, *Cottus kazika* inferred from mitochondrial DNA control region haplotypes

Naoya Ishiguro, Daisuke Tahara

9<sup>th</sup> Indo-Pacific Fish Conference (Okinawa), June 2013

mtDNA 調節領域におけるヤマノカミの遺伝的多様性

石黒直哉, 藤田健太郎, 田原大輔, 竹下直彦

日本魚類学会第 46 回年会 (宮崎) 2013 年 10 月

越前市西部地域に生息するドジョウの遺伝的特性

日和佳政, 新井文八, 藤長裕平, 石黒直哉, 鈴木克欣, 田原大輔

日本 DNA 多型学会第 22 回学術集会 (仙台) 2013 年 11 月

福井県に生息するドジョウの遺伝的特性

石黒直哉, 持田宇晃, 日和佳政, 藤長裕平, 田原大輔

日本 DNA 多型学会第 22 回学術集会 (仙台) 2013 年 11 月

発光性金量子ドットの作製とナノ光物性の評価

宇和田 貴之, 渡部 建佑, 石川 満

2013 年光化学討論会 (松山) 2013 年 9 月

Spectroscopic investigation of highly fluorescent protein-encapsulated Au clusters

Takayuki Uwada

International Conference on Photochemistry 2013 (Leuven, Belgium), July 2013

希ガス-C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

渋谷 健, 紺野東一, 尾崎 裕

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

希ガス-シクロアルカン-van der Waals 錯体の構造の量子化学計算

宮川 肅, 紺野東一, 尾崎 裕

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

酸化チタンナノ粒子 P25、P90 及びイオン液体を含む電解液から構成される色素増感太陽電池の製作

野村咲子, 佐藤睦, 見附孝一郎

日本化学会第 93 春季年会 (草津) 2013 年 3 月

光電変換電極に用いる酸化亜鉛ナノロッドの合成と評価

美内 優, 見附孝一郎, Hong Quang Le

日本化学会第 93 春季年会 (草津) 2013 年 3 月

Development and evaluation of carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells

Hideki Katayanagi, Kenta Shida, Koichiro Mitsuke

29<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Sendai), 2013 年 6 月

有機系太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

古郡 玲, 河野 睦, 見附孝一郎, 秋田素子

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

High performance dye sensitized solar cells based on multilayered structure of P90 and P25 titania nanoparticles

Deepak Bashyal, Masakazu Ito, Koichiro Mitsuke

第 7 回分子科学討論会 (京都) 2013 年 9 月

イオン液体を含む電解液で構成される色素増感太陽電池の性能評価

伊藤秀明, 野村咲子, バシユアル ディパック, 見附孝一郎

第 4 回イオン液体討論会 (日吉) 2013 年 11 月

シクロヘプタ [b] フラン-2-オン類へのアルカリ金属イオンの添加によるゲルの形成とゲル化条件の検討

石川航平, 橋本雅司

日本化学会第 93 春季年会 (草津) 2013 年 3 月

3, 7-ジアリール-2-メトキシトロポノイドの合成と液晶性

木村純也, 吉田知弘, 岡本浩明, 橋本雅司

日本化学会第 93 春季年会 (草津) 2013 年 3 月

色素増感太陽電池のための新規D- $\pi$ -A 型色素の合成とその物性

鶴間祥太, 橋本雅司

日本化学会第93春季年会 (草津) 2013年3月

四面体型銅 (I) 錯体を用いた高効率有機EL素子

大澤 正久, 井川 悟, 橋本 雅司, 河田 功, 八島 正孝

2013 年光化学討論会 (松山) 2013 年 9 月

Synthesis and Properties of Iridium Complexes with 2,3'-Bipyridine

Tomomi Nakajima, Masashi Hashimoto

第 60 回有機金属化学討論会 (東京) 2013 年 9 月

2,6-ジフェニルフェノールを置換したガルビノール誘導体の多形転移とガラス転移

高橋 舞, 小林啓二

第24回基礎有機化学討論会 (東京) 2013 年 9 月

Chiral molecular-based magnets based on Supramolecular Chirality

M. Akita

The 21st International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (Oxford, UK),  
August 2013

アリールニトロキシドとアリールボロン酸を用いた新規錯体の合成・構造と磁気的性質

込宮良輔, 篠本倖太, 秋田健行, 小林啓二, 榎本真哉, 秋田素子

第 22 回有機結晶シンポジウム (札幌) 2013 年 11 月

溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン超分子の構築

花井章博, 小林啓二, 榎本真哉, 秋田素子

第 22 回有機結晶シンポジウム (札幌) 2013 年 11 月

構造に起因する特異な磁気挙動の発現-有機ラジカルを架橋配位子とするキラル磁性体  
を中心に-

秋田素子

第 7 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム (高崎) 2013 年 12 月

[依頼講演]

水溶性アズレン類の合成とその薬理活性

若林英嗣，植木淳一，坂上 宏

日本化学会第 93 春季年会（草津）2013 年 3 月



**Theoretical Study on the Reaction Mechanism of Formation of Lutidine Derivatives - Unexpected FLUORAL-P Compounds -**

HiroYuki Teramae, Yasuko Y. Maruo, Jiro Nakamura

*IEICE Trans. Electrons.*, **E96C**, 383-384 (2013)

The reaction path from acetyl acetone (pentane-2,4-dione) to lutidine derivative is calculated at the HF/3-21G + ZPC level (ZPC=zero point energy correction), and MP2/6-31G\*\* + ZPC level. As a model for porous glass,  $\text{H}_2\text{Si=O}$  and  $(\text{OH})_2\text{Si=O}$  make chemical bonds or strong complex with FLUORAL-P that decrease the activation energy of a  $\text{H}_2\text{O}$  elimination reaction.

**Theoretical study on the reaction mechanism of formation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine**

HiroYuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

*Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 393-396 (2013)

We have studied the reaction path of the formation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DL1), 3,5-dibenzoyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine, and 2,6-dibenzoyl-1,4-dihydro-3,5-dimethylpyridine with the *ab initio* molecular orbital method at HF/3-21G and HF/6-31G(d,p) levels. For DL1, we also calculated at MP2/6-31G(d,p) level. The barrier heights of  $\text{H}_2\text{O}$  elimination elementary reactions are about 50–60 kcal/mol and quite high in the gas phase, however, this is well agreed with the experimental results that the reaction proceeds in aqueous solutions.

### **Three-Dimensional Visualization of Wave Functions for Rotating Molecule: Plot of Spherical Harmonics**

Shin-ichi Nagaoka, Hiroyuki Teramae, Umpei Nagashima

*J. Chem. Educ.*, **90**, 669–670 (2013)

Wave functions for rotating diatomic molecules (spherical harmonics) were three-dimensionally visualized by using Graph-R in tandem with Excel.

### **Electronic states of mixed base pairs systems of dna and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry**

Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, Yuriko Aoki

*Intern. J. Quantum Chem.*, **113**, 489-496 (2013)

We perform the conventional band structure and local density of states (LDOS) calculations in the vicinity of the Fermi level at *ab initio* molecular orbital level with 6-31G base set for one DNA duplex with repeated mononucleotide sequences and four DNA duplexes with repeated dinucleotide sequences in B form neutralized by Na<sup>+</sup>. The LDOS of six other DNA duplexes with repeated trinucleotide sequences in the same states are analyzed. The obtained results are compared with those by the band calculations based on periodic boundary condition using screw axis symmetry. The investigations focused on the influence of the base composition and base sequence on the DNA conductivity. The band structure and LDOS calculation results indicated that base guanine is more important for DNA conductivity than the other bases, and DNA conductivity varies with base sequence of DNA. Moreover, poly (dG) • poly (dC) shows the best conductor in our DNA duplex models.

**Effects of Interactions with Cyclic Solvent Molecules on Optical Dephasing of CdSe/ZnS Colloidal Quantum Dots Detected by Femtosecond Four-Wave Mixing Spectroscopy**

Yusuke Hirose, Hiroyoshi Kouzai, Naoya Yamazaki, Hayato Miyagawa, Noriaki Tsurumachi, Shun Koshida, Shunsuke Nakanishi, Vasudevan Pillai Biju, and Mituru Ishikawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 070202 (2013)

We have studied the effects of interactions with cyclic solvent molecules on the optical dephasing of CdSe/ZnS colloidal quantum dots (QDs) by femtosecond four-wave mixing spectroscopy. We have found that the interactions with the cyclic solvents without  $\pi$ -bonds result in unexpectedly long dephasing times of QDs even at room temperature, while the interactions with the cyclic solvents including  $\pi$ -bonds make the optical dephasing of QDs extremely fast with a dephasing time of less than our time resolution.

**SERS microscopic imaging as novel tool for assessing viability and enumerating yeast cells at various stages of cell cycle in lag, log, exponential and stationary phases of growth in culture**

Manikantan Syamala Kiran, Tamitake Itoh, Hiroko Abe, Yasuko Fujita, Kazuya Tomimoto, Vasudevan Pillai Biju, Sajani Kavitha, Arumugham Ganamani, Mitsuru Ishikawa

*J. Exp. Nanosci.* **8**, 1-12 (2013).

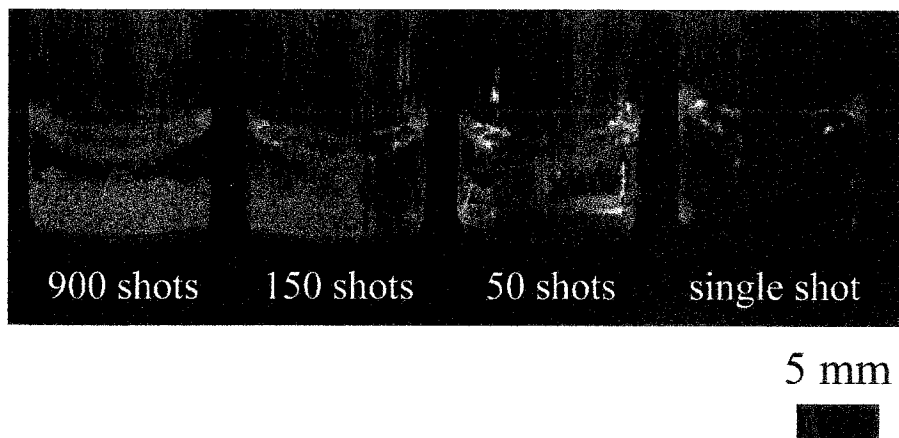
Surface enhanced Raman scattering (SERS) microscopic imaging was employed to enumerate the yeast cells in culture. We found this imaging method as an efficient tool for easily differentiating and quantitatively enumerating yeast cell at different stages of cell-division cycle (G1, S, G2 and M phase) at various stages of growth phases namely lag, log, exponential and stationary phases in culture. Apart from enumerating the cells at different stages of cell cycle under lag, log, exponential and stationary phases, it was possible using SERS microscopy to differentiate the live cells from dead ones. The dead cells were SERS inactive and gave enhanced autofluorescence compared with the live cells, which were SERS active. The results from the present investigation suggest that SERS microscopic imaging, using silver nanoparticles (AgNPs) as a sensitive tool to enumerate the yeast cells in culture.

## Single Femtosecond Laser Pulse-Single Crystal Formation of Glycine at the Solution Surface

Tsung-Han Liu, Takayuki Uwada, Teruki Sugiyama, Anwar Usman, Yoichiroh Hosokawa, Hiroshi Masuhara, Ting-Wei Jiang, Chung-Jung Chen

*J. Cryst. Growth*, **366**, 101-106 (2013)

We demonstrate femtosecond laser-induced crystallization of glycine from its supersaturated solution depending on laser tunable parameters (pulse energy and repetition rate) and focal position, and examine the crystallization probability, crystal morphology, and crystal polymorph. The generation of cavitation bubble through multiphoton absorption of water depends on input laser pulse energy and repetition rate, which strongly determine morphology and number of the obtained crystals. Significant increase in the crystallization probability is observed by irradiating the femtosecond laser pulses to the air/solution interface, and single pulse-induced single crystal formation is successfully achieved. The crystallization mechanism is discussed in view of inhomogeneous mechanical stress induced by cavitation bubble generation and molecular assembly characteristics of the surface.



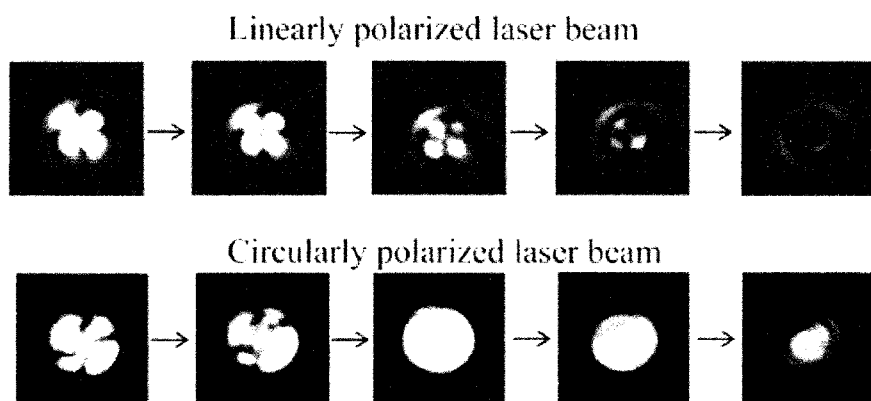
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.018

# **Polarization and Droplet Size Effects in the Laser-Trapping-Induced Reconfiguration in Individual Nematic Liquid Crystal Microdroplets**

Anwar Usman, Wei-Yi Chiang, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara

*J. Phys. Chem. B*, **117**, 4536-4540 (2013)

We experimentally demonstrate reordering throughout the inside of an individual bipolar nematic liquid-crystalline microdroplet optically trapped by a highly focused laser beam, when the laser powers are above a definite threshold. The threshold depends on the droplet size and laser polarization. A physical interpretation of the results is presented by considering the nonlocal orientations of the nematic liquid-crystal molecules in the droplets with the dimensions on the order of the focal spot diameter or larger. On the basis of the finite size approximation, we show that the dependence of threshold power on the droplet size is calculated to be in qualitative agreement with the experimental data.



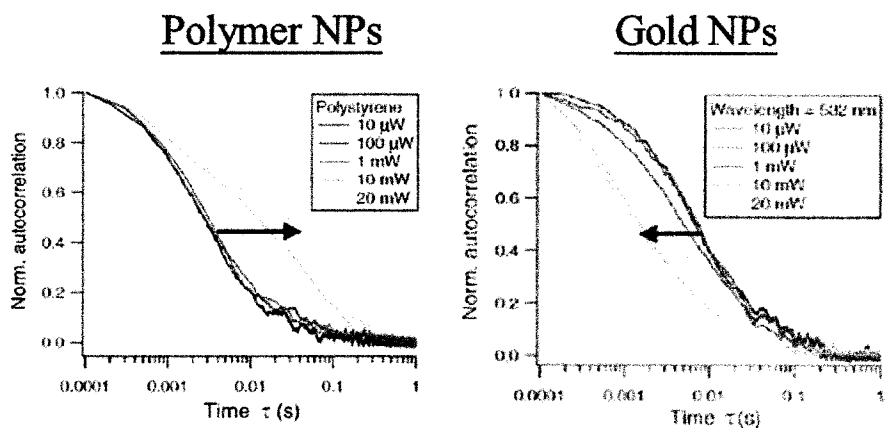
DOI: 10.1021/jp308596h

## Rayleigh scattering correlation spectroscopy on diffusion dynamics of nanoparticles under intense laser irradiation

Ping-Yu Hee, Takayuki Uwada, Kazunori Okano, Atsushi Miura, Hiroshi Masuhara

*Proc. SPIE*, **8810**, 88102T1-12 (2013)

Rayleigh scattering correlation microspectroscopy is developed and applied to study diffusion dynamics of some nanospheres in water. It was clearly found that the diffusion constant of gold nanoparticles decreased with increasing excitation laser power at the excitation wavelength of higher absorption cross section. This behavior was explained in terms of a coupling between laser trapping by the scattering excitation laser itself and laser heating of the particle. In the case of non-absorbing nanospheres such as silica and polystyrene, the excitation power dependence can be ascribed only to the laser trapping. Experimental setup is introduced, theoretical formulation is described, and future development of this measurement is considered.



DOI: 10.1117/12.2023022

**Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper(I) complexes**

Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata, Masataka Yashima, Mikio Hoshino, Masahisa Osawa

*J. Mater. Chem. C*, **1**, 542–551 (2013)

A series of highly emissive sublimable copper(I) complexes with tetrahedral geometries were synthesized and investigated as luminescent guest molecules in organic light-emitting diodes. Thermogravimetric analysis of 1–3 under vacuum revealed that introduction of F or CF<sub>3</sub> substituents in the dppb skeleton increased the ability of the copper(I) complexes to be sublimed. 1–3 exhibited strong green emission in amorphous films at 293 K. Conventional bottom-emitting devices with three-layer structures containing 3 produced bright green luminescence with maximum external quantum efficiency of 17.7%.

**Application of neutral d<sup>10</sup> coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes**

Masahisa Osawa, Isao Kawata, Ryuji Ishii,<sup>b</sup> Satoshi Igawa, Masashi Hashimoto, Mikio Hoshino

*J. Mater. Chem. C*, **1**, 4375–4383 (2013)

A series of heteroleptic coinage metal(I) complexes 1–3 were synthesized. X-ray crystallography demonstrated that 1–3 possessed tetrahedral structures containing two types of bidentate ligands, PP and PS. Photophysical studies and time-dependent density functional theory calculations indicated that the emission from 1–3 in the solid state at room temperature originated from thermally activated delayed fluorescence. Cu(I) complex 1, which exhibited efficient green TADF with a maximum emission wavelength of 521 nm and a quantum yield of 0.52 in the solid state, was used to fabricate TADF-type organic light-emitting diodes via a wet process.

---

**Annual Report**

城西大学大学院物質科学専攻

第 10 巻     2014 年 3 月   発行

編集・発行     城西大学大学院理学研究科物質科学専攻

〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1

電話 049-271-7728

印刷・製本     (株) 外為印刷

〒111-0032 東京都台東区浅草 2-29-6

電話 03-3844-3855

---



